

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.40.+w, 78.20.-e, 78.67.Pt, 81.20.Fw, 82.80.Ej, 84.60.Jt

## Гетероструктури $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ в якості фотоелектричних перетворювачів

А. Ф. Дяденчук, В. В. Кідалов

*Бердянський державний педагогічний університет,  
вул. Шмідта, 4,  
71100 Бердянськ, Запорізька обл., Україна*

У роботі одержано плівки  $\text{ZnO:Al}$  на поруватих напівпровідникових підкладинках  $\text{CdTe}$  методом золь–гель із наступним центрифугуванням. Одержані структури  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  та безпосередньо плівки досліджувалися за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. За допомогою рентгеноспектральної мікроаналізи було визначено хемічний склад і проведено фазову аналізу одержаних гетероструктур. Розглянуто можливість застосування гетероструктур  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  в якості фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

The  $\text{ZnO:Al}$  film on porous semiconductor  $\text{CdTe}$  substrates is obtained by sol–gel processing followed by centrifugation. The obtained structures of the  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  films are investigated using scanning electron microscopy and x-ray diffraction. Using x-ray microanalysis, a chemical composition is determined, and a phase analysis of obtained heterostructures is carried out. The application possibility for the  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  heterostructures as solar-energy photovoltaic cells is considered.

В работе получены плёнки  $\text{ZnO:Al}$  на пористых полупроводниковых подложках  $\text{CdTe}$  методом золь–гель с последующим центрифугированием. Полученные структуры  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  и непосредственно плёнки исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. С помощью рентгеноспектрального микроанализа были определены химический состав и проведён фазовый анализ полученных гетероструктур. Рассмотрена возможность применения гетероструктур  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  в качестве фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

**Ключові слова:** плівки  $\text{ZnO}$ , поруваті підкладинки  $\text{CdTe}$ , метода золь–

гель, центрифугування, фотоелектричні перетворювачі.

**Key words:** ZnO film, porous CdTe substrate, sol-gel method, centrifugation, photovoltaic cells.

**Ключевые слова:** плівки ZnO, пористі підкладки CdTe, метод золь-гель, центрифугування, фотоелектричні перетворювачі.

(Отримано 27 квітня 2017 р.)

## 1. ВСТУП

Останнім часом при виготовленні фотоперетворювачів використовують поруваті напівпровідники. В роботах [1–3] показано можливість одержання поруватої поверхні напівпровідників методом електрохімічного щавлення як з'єднань групи  $A_3B_5$ , так і  $A_2B_6$ .

Збільшення значення ККД сонячних елементів можливе за допомогою нанесення на поверхню поруватого напівпровідника просвітлюючих оптичних покриттів. Так у нашій роботі [4] було розглянуто структури ZnO/porous-Si/Si та  $\text{SnO}_2$ /porous-Si/Si. Широке застосування при виготовленні сонячних елементів знаходять плівки ZnO [5, 6].

Метою цієї роботи є розробка технології одержання плівок ZnO методом золь-гель із наступним центрифугуванням на поверхні por-CdTe, а також розглядається можливість використання гетероструктури  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  в якості фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

### 2.1. Одержання поруватого телуриду кадмію

В якості підкладки для вирощування плівки ZnO використовувалися пластини поруватого телуриду кадмію виготовлені за стандартною технологією методом електрохімічного щавлення. Для експериментів використовувалися зразки CdTe  $p$ -типу провідності площею  $0,5 \text{ см}^2$  і товщиною 1,5–2 мм, вирощені Бріджменовою методою з орієнтацією поверхні (100).

### 2.2. Одержання плівки ZnO:Al

Плівкоутворювальний розчин було виготовлено наступним чином. Розчин 0,3 М ацетату цинку  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  заливали абсолютним ізопропіловим спиртом ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ), деметилформамідом  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$ , 2-метоксиетанолом  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  і перемішували.

Щоб змістити положення максимуму фоточутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували Al (зсув Бурштейна–Мосса) [7]. В якості легувального реактиву використовувався хлорид алюмінію  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Потім розчин поміщався в ультразвукову ванну. Одержану суміш перемішували протягом 30 хвилин. Для дозрівання розчину його витримували при кімнатній температурі  $(22 \pm 2)^\circ\text{C}$  2–3 дні.

З метою прискорення процесу розділу фаз розчин було осаджено на поруваті підкладинки CdTe методом центрифугування (spin-coating) покриття (3000 обертів на хвилину, 30 секунд).

Після нанесення золю на поверхню пластин вони поміщалися в піч, де були нагріті протягом 10 хвилин покроково з інтервалом  $20^\circ\text{C}$  до температури  $350^\circ\text{C}$ . Процес нанесення і сушка повторювалися до одержання необхідної товщини. На останній стадії підкладинки поміщали у піч і нагрівали покроково з інтервалом  $20^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$ .

Процес повторювався 10 разів після того, як кожна плівка охолоджувалась до кімнатної температури. Потім ці плівки відпалювали у вакуумі. Багаторазове нанесення шарів оксиду цинку дозволяє залікувати тріщини на нижніх шарах і уникати несучільності плівки.

Виведення залишків розчину з поверхні відбувався в процесі сушіння, який супроводжувався значною усадкою й ущільненням плівки.

### 2.3. Виготовлення сонячних фотоелементів

У результаті осадження плівок ZnO на поруваті підкладинки телуриду кадмію були виготовлені сонячні фотоелементи. Такий сонячний елемент являє собою гетероструктуру  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ .

Верхній контакт до плівки ZnO:Al створювався методом вакуумного термічного напорошення алюмінію через маску. Напорошення відбувалося при температурі підкладинки  $200^\circ\text{C}$ .

Омічні контакти до плівки  $n\text{-ZnO:Al}$  та підкладинки porous-CdTe(100) були виготовлені з використанням провідної срібної пасти.

У результаті проведених досліджень вивчено характеристики сонячних елементів і визначено їх ефективність.

### 2.4. Методи дослідження

Одержані структури  $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$  та безпосередньо плівки охарактеризовано за допомогою сканувальної елект-

ронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. Морфологія та поперечний переріз досліджувалися за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490 з розрізненням у  $\times 60000$ . За допомогою рентгеноспектральної мікроаналізи було визначено хемічний склад. Фазова аналіза одержаних гетероструктур визначалася за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Морфологія поруватого CdTe

На рисунку 1 наведено СЕМ-мікрофотографію поперечного перерізу поруватого CdTe, одержану за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490. Діаметер пор варіює в межах 0,2–2 мкм.

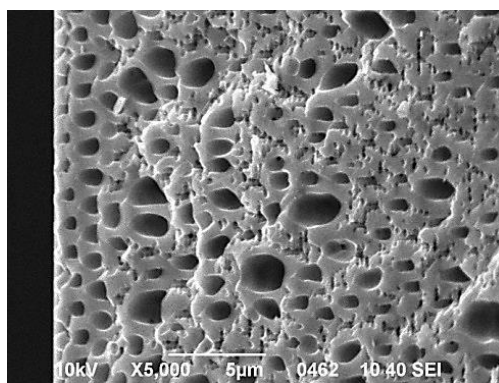


Рис. 1. СЕМ-зображення поперечного перерізу porous-CdTe.<sup>1</sup>

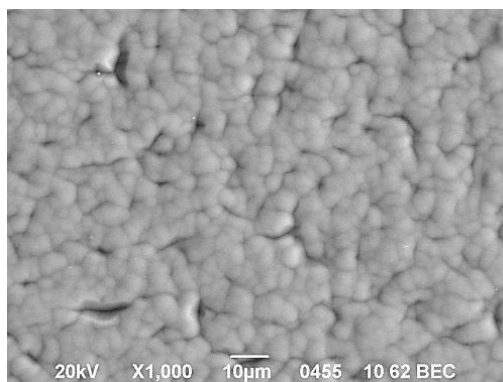


Рис. 2. СЕМ-мікрофотографія поверхні плівки ZnO:Al.<sup>2</sup>

### 3.2. Морфологія та хемічний склад плівок ZnO:Al

Напівпровідникові підкладинки CdTe після процесу центрифугування по всій робочій поверхні були покриті суцільною плівкою матового, білого кольору. Одержані плівки характеризуються високою адгезією до підкладинок і не відшаровуються при нагріванні вище 550°C. На рисунку 2 наведено СЕМ-мікрофотографію поверхні плівки ZnO:Al.

Товщина утворених плівок складала за порядком 1 мкм.

Плівкоутворювальний розчин проникає в пори за рахунок капілярного ефекту. Пори в підкладинці CdTe(100) заповнені оксидом цинку.

З проведених експериментів видно, що ріст суцільної плівки стає можливим, якщо на початку епітаксії має місце заростання як мілкого рельєфу, так і глибоких вхідних отворів пор. Ріст шару ZnO:Al на підкладинці поруватого CdTe починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з ростом у просторовому режимі.

На рисунку 3 дані демонструють наявність атомів Zn, O в одержаних плівках. Присутні й елементи легувальної домішки Al та елементи підкладинки Cd і Te. Окрім основних сполук на поверхні присутні й інші хемічні елементи в незначній кількості. Джерелом Карбону та Нітрогену можуть бути проміжні сполуки, які виникають в ході хемічної реакції при виготовленні золю.

Дослідження елементного складу плівок ZnO:Al показує, що вміст Al в цих шарах складає в середньому 2,4% (табл. 1).

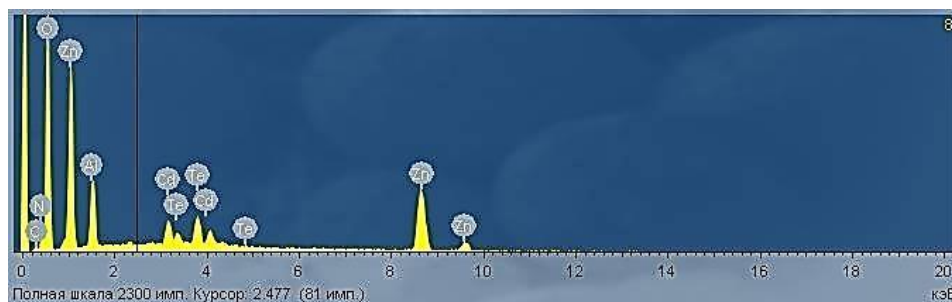


Рис. 3. Дослідження хемічного складу плівок за допомогою методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.<sup>3</sup>

ТАБЛИЦЯ 1. Елементний склад плівки ZnO:Al.<sup>4</sup>

O	Al	Zn	Cd	Te
40,52	2,42	40,48	8,23	8,35

### 3.3. Дифрактометричні дослідження

Фазова аналіза одержаних гетероструктур ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe визначалася за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-випромінення,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) з графітовим монохроматором у діапазоні  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ . Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури шарів показали, що вони мають полікристалічну природу з гексагональною ґратницею типу вюрцита. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку.

На рентгенограмах при куті дифракції  $2\theta = 34,37^\circ$  спостерігається інтенсивний дифракційний пік, що відповідає площині (002)ZnO.

При цьому сторонні фази, такі як Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у плівках не виявлено. Це свідчить про те, що йони Алюмінію не порушують гексагональну структуру вюрциту ZnO.

За результатами досліджень розраховано текстурний параметер  $TC(hkl)$  за допомогою виразу [6]:

$$TC(hkl) = \left[ \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right] / \left[ \sum_n \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right],$$

де  $I(hkl)$  та  $I^*(hkl)$  — експериментальні інтенсивності рентгенівської дифракції ( $hkl$ )-орієнтації та інтенсивності, одержані за даними таблиць JCPDS, відповідно;  $n$  — кількість дифракційних піків.

З розрахунків випливає, що більше значення текстурного параметра має площина (002). Отже, плівки мають переважно структуру з (002)-орієнтацією.

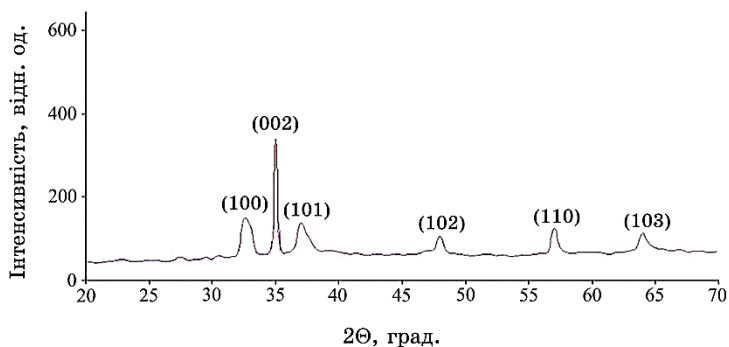


Рис. 4. Рентгенівська дифракція тонких плівок ZnO:Al.<sup>5</sup>

**ТАБЛИЦЯ 2.** Результати дослідних випробувань гетероструктур porous-CdTe/*p*-CdTe та *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe.<sup>6</sup>

№ п/п	Параметер	Гетероструктура	
		porous-CdTe/ / <i>p</i> -CdTe	<i>n</i> -ZnO:Al/ /porous-CdTe/ <i>p</i> -CdTe
1	Напруга холостого ходу $U_{xx}$ , мВ	570	780
2	Густина струму короткого замикання $J_{kз}$ , мА/см <sup>2</sup>	5,4	6,3
3	Коефіцієнт заповнення вольтамперної характеристики FF	0,49	0,52
4	ККД, %	15,01	25,5

Таким чином, рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за винятком тих, що відносяться до підкладинок porous-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.

### 3.4. Вольт-амперна характеристика гетероструктури *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик одержаних гетероструктур *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe здійснювалося в режимі освітлення АМ 1,5 за кімнатної температури.

Мірювання здійснювалося для двох випадків: 1) сонячний елемент на основі поруватого телуриду кадмію porous-CdTe/*p*-CdTe; 2) сонячний елемент на основі гетероструктури *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe.

Мірялася напруга холостого ходу  $U_{xx}$ , густина струму короткого замикання  $J_{kз}$  і коефіцієнт заповнення вольтамперної характеристики ФЕП FF. Результати проведених досліджень наведено в табл. 2.

З дослідних результатів помітно, що при використанні плівки *n*-ZnO:Al на поверхні поруватого CdTe параметри СЕ поліпшуються, збільшуються напруга холостого ходу та струм короткого замикання, фактор заповнення також дещо зростає до FF = 0,52. Таким чином, досягнуто збільшення ККД до 25,5%.

## 4. ВИСНОВКИ

Таким чином, у роботі методомю золь-гель з наступним центрифугуванням виготовлено плівку ZnO:Al. В якості підкладки використано поруватий CdTe, одержаний методомю електрохімічного

щавлення. Товщина плівки ZnO склала 1 мкм.

Одержані плівки досліджено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноспектральної мікроаналізи.

Встановлено, що плівки ZnO є полікристалічними і кристалізуються у гексагональній структурі з переважною орієнтацією в напрямку (002).

Вивчено вольт-амперну характеристику гетероструктури  $n$ -ZnO:Al/porous-CdTe/ $p$ -CdTe. Встановлено, що значення ККД сонячних елементів виготовлених на даних структурах перевищує на 5,4% значення ККД для аналогічних структур ZnO:Al/CdTe при однакових умовах одержання прозорої провідної плівки  $n$ -типу ZnO.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. F. Dyadenchuk and V. V. Kidalov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **6**, No. 4: 04043 (2014) (in Ukrainian).
2. A. F. Dyadenchuk and V. V. Kidalov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **5**, No. 3: 03033 (2013) (in Russian).
3. S. L. Khrypko, V. V. Kidalov, and E. V. Kolominska, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01003 (2015) (in Russian).
4. V. V. Kidalov and S. L. Khrypko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**, No. 4 (2): 04071 (2016) (in Russian).
5. S. L. Khrypko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 3: 833 (2009) (in Ukrainian).
6. S. L. Khrypko and G. K. Zholudev, *Uchyonyye Zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya 'Fizika'*, **21** (60), No. 1: 139 (2008) (in Ukrainian).
7. M. Suehwa, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, and G. Kiriakidis, *Thin Solid Films*, **515**, No. 16: 6562 (2007).

---

*Berdiansk State Pedagogical University,  
4, Schmidt Str.,  
71100 Berdiansk, Zaporizhia Oblast, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. SAM-image of the porous-CdTe cleavage cross-section.

<sup>2</sup> Fig. 2. SAM-image of the ZnO:Al film surface.

<sup>3</sup> Fig. 3. Investigation of the chemical composition of films by the energy-dispersive x-ray spectroscopy method.

<sup>4</sup> TABLE 1. The elemental composition of the ZnO:Al film.

<sup>5</sup> Fig. 4. X-ray diffraction of thin ZnO:Al films.

<sup>6</sup> TABLE 2. The results of research trials of the porous-CdTe/ $p$ -CdTe and  $n$ -ZnO:Al/porous-CdTe/ $p$ -CdTe heterostructures.